Ueber Verbindungen

des

Guanidins mit Diketonen.

Ueber das Chinalizarin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

einer hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. Friedrich-Alexanders-Universität

zu Erlangen

von

Wilhelm Wense,

aus Lüneburg.

ERLANGEN.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1887.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Facultät zu Erlangen.

Referent: Professor Dr. Fischer.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt.

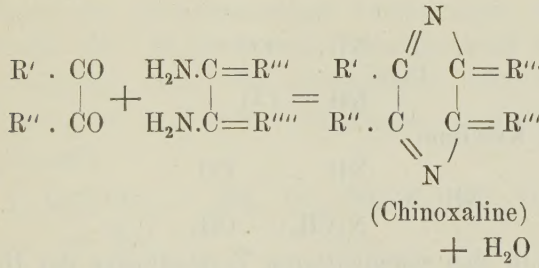
Es sei mir gestattet, dem Leiter dieses Laboratoriums, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Liebermann, an dieser Stelle für das Wohlwollen, welches er mir gezeigt hat, meinen aufrichtigen Dank zu sagen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546420_0092

Ueber Verbindungen des Guanidins mit Diketonen.

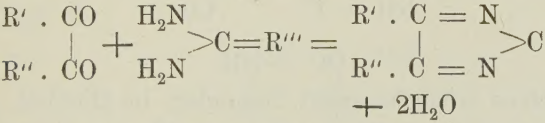
Die Orthodiamine verbinden sich, wie man seit den interessanten Untersuchungen von O. Hinsberg[1]) weiss, mit den α-Dicarbonylverbindungen leicht unter Bildung geschlossener Atomketten, entsprechend der allgemeinen Gleichung



(Chinoxaline)

$+ H_2O$

Man könnte nun erwarten, dass α-Diamine in ganz ähnlicher Weise mit derartigen Diketonen nach dem Schema



$+ 2H_2O$

reagiren würden. Eigentliche α-Diamine sind allerdings nicht bekannt, doch lassen sich die Körper der Harnstoffgruppe, wie aus den für sie gebräuchlichen Constitutionsformeln:

---

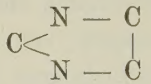
1) Ber. d. dtsch chem. Ges. XVII, 318; XVIII, 1228 und 2870; XIX 483 und 1253; auch Mason, das. XIX, 112.

$OC\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$ $SC\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$ $NH \cdot C\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$

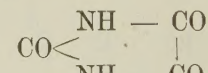
Harnstoff. Schwefelharnstoff. Guanidin.

hervorgeht, in gewisser Weise als solche α-Diamine auffassen.

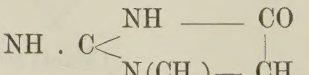
Wenn die harnstoffartigen Verbindungen wirklich mit den α- Diketonen in der vorgeführten Weise reagirten, würden die so entstehenden Körper von grossem Interesse sein. Die in ihnen enthaltene ringartige Atomkette



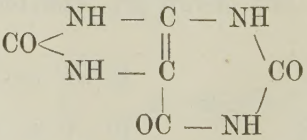
findet sich nämlich in zahlreichen wichtigen Derivaten der Harnstoffe, sowohl in einfacheren, z. B. der Parabansäure



oder dem Kreatinin



als auch in den complicirteren Verbindungen der Harnsäuregruppe, z. B. der Harnsäure selbst:



Es schien wünschenswert, besonders im Hinblick auf die Synthese dieser Verbindungen, neue Wege aufzufinden, auf denen man zu einer genaueren Kenntniss jenes fünfgliedrigen Atomringes gelangen konnte.

Von diesen Gedanken ausgehend, habe ich das Verhalten der Harnstoffe und besonders des Guanidins gegen verschiedene α-Dicarbonylverbindungen untersucht und im folgenden beschrieben. Die erlangten Resultate entsprechen

indessen, wie ich im voraus bemerken will, nicht jenen Erwartungen, indem die beobachteten Reactionen, welche allerdings in mehreren Fällen gut charakterisirte neue Verbindungen ergaben, doch nicht zu geschlossenen, Stickstoff enthaltenden Atomketten führten.

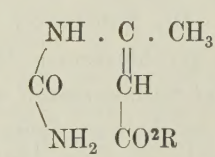
Ueber das Verhalten der Harnstoffe gegen Carbonylverbindungen überhaupt lagen, soviel wie mir bekannt ist, nur zwei Untersuchungen vor. Nach den Beobachtungen von H. Schiff[1]) giebt Harnstoff mit Acetaldehyd unter Wärmeentwicklung eine Substanz, deren unerquickliche Eigenschaften eine weitere Untersuchung nicht gestattet haben. Von grösserer Bedeutung ist die andere, von R. Behrend[2]) ausgeführte Arbeit, welche uns der Synthese der harnsäureartigen Verbindungen sehr nahe gebracht hat. Behrend fand, dass Harnstoff leicht mit Acetessigester unter Wasserabspaltung reagirt, indem nach einander zwei neue Verbindungen entsprechend den Gleichungen

1) $OC(NH_2)_2 + CH_3 . CO . CH_2 . CO_2R = C_5N_2H_7O_3R + H_2O.$

2) $C_5N_2H_7O_3R = C_5N_2H_6O_2 + R . OH$

entstehen. Für diese beiden neuen Körper leitete ihr Entdecker folgende Formeln als höchst wahrscheinlich richtige ab:

1)



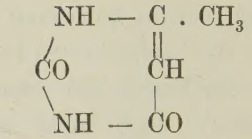
(d. i. β-Uramidocrotonsäureester) und

---

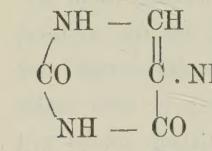
1) An. Chem. Pharm. 151, 186.

2) An. Chem. Pharm. 229, 1.

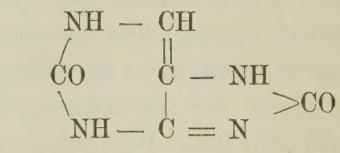
2)



Die letztere, Methyluracil genannte Verbindung gewährte Behrend die Möglichkeit, durch Einführung eines Harnstoffrestes eine Verbindung zu erlangen, welche sich von einem Körper der Harnsäurereihe, dem Xanthin, nur durch den Mehrgehalt der Bestandteile eines Molecüls Wasser unterscheidet, wie aus der Zusammenstellung der betreffenden Formeln ersichtlich ist:



Behrends „Hydroxyxanthin“.



Xanthin.

Aehnlich, wie mit Harnstoff, verbindet sich Acetessigester auch mit Schwefelharnstoff und mit Guanidin[1]).

Verhalten des Harnstoffs und des Sulfoharnstoffs gegen Phenanthrenchinon.

Ich begann meine Untersuchungen mit dem Studium des Verhaltens von Harnstoff und Sulfoharnstoff gegen Phenanthrenchinon. Die Substanzen erhitzte ich mit absolutem Alkohol in geschlossenen Röhren auf 100—110°. Dabei schien nur der Sulfoharnstoff auf das Phenanthrenchinon eingewirkt zu haben: Beim Erkalten des Rohrinhaltes waren lange, rote, von Phenanthrenchinon anscheinend verschiedene Nadeln auskrystallisirt, welche indessen, angenommen, dass sie wirklich aus einer neuen

1) Ber. d. dtsch. chem. Ges. XIX, 219.

Verbindung bestanden, schon beim Auswaschen mit Wasser zersetzt wurden und wieder Phenanthrenchinon gaben.

Da ich somit kaum erwarten konnte, dass Harnstoff und Sulfoharnstoff sich mit anderen Diketonen verbinden würden, so wendete ich meine Aufmerksamkeit dem dritten Körper der Harnstoffgruppe, dem Guanidin, zu, dessen stärkere Alkalinität und grössere Reactionsfähigkeit bessere Erfolge in der angegebenen Richtung versprachen.

Verhalten des Guanidins gegen Benzil.

Das Guanidin suchte ich zunächst mit Benzil

$$C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5$$

in Reaction zu bringen. Ich fand, dass diese beiden Körper zwei verschiedene Verbindungen mit einander geben können.

1. Diguanidinverbindung aus Benzil.

Versetzt man die kochende Lösung von einem Mol.-Gew. Benzil in Alkohol mit der wässrigen Lösung von zwei Mol.-Gew. Guanidin (in der Form des Carbonates), so scheiden sich bei genügender Concentration aus der braungelben Lösung beim Erkalten gelbliche Krystallmassen aus, welche beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser eine farblose, undeutlich krystallinische Substanz geben, deren alkalische Reaction sie sofort als starke Base erkennen lässt. Aus der salzsauren Lösung dieses Rohproductes, welches noch mehr oder weniger Kohlensäure enthält, wird durch Alkalien die freie Base als krystallinisches Pulver gefällt. Dieselbe ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Da sie begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht, so wurde sie nicht selbst, sondern ihr unten beschriebenes Chlorplatindoppelsalz der Analyse unterworfen. Es ergab sich daraus die

Formel $C_{16}H_{16}N_6$ für die freie Base, deren Entstehung also durch die Gleichung

$$C_{14}H_{10}O_2 + 2\ CN_3H_5 = C_{16}H_{16}N_6 + 2\ H_2O$$

dargestellt wird.

Das salzsaure Salz der Base krystallisirt aus nicht zu verdünnter wässriger Lösung auf Zusatz von rauchender Salzsäure in weissen Prismen oder Nadeln. Es ist in Wasser leicht löslich.

0,2097 g Substanz gaben 43,2 ccm Stickstoff bei 24° C. und 760 mm Barometerstand.

	Gef.	Ber. f. $C_{16}H_{16}N_6$, 2 HCl
N	23,26	23,01 pCt.

Die wässrige Lösung dieses Salzes giebt, auch bei stärkerer Verdünnung, mit Platinchlorid den orangefarbigen Niederschlag des Platinchloriddoppelsalzes in Gestalt mikroskopischer Würfel oder grösserer, aus Würfeln zusammengesetzter Blätter.

0,3155 g Substanz gaben 0,0772 g Wasser und 0,3218 g Kohlensäure.

0,2849 g Substanz gaben 29,9 ccm Stickstoff bei 24° C. und 762 mm Barometerstand.

0,2758 g Substanz gaben 28,8 ccm Stickstoff bei 24,5° C. und 762 mm Barometerstand.

0,2904 g Substanz gaben 0,0786 g Platin.

0,2841 g Substanz gaben 0,3513 g Chlorsilber.

	Gef.		Ber. für
	I.	II.	$C_{16}H_{16}N_6$, 2 HCl, $PtCl_4$
C	27,81		27,39 pCt.
H	2,72		2,57 „
N	11,89	11,79	11,98 „
Pt	27,07		27,67 „
Cl	30,59		30,38 „

Die Base ist also zweisäurig.

Das Carbonat ist in kaltem Wasser nur sehr schwer,

leichter in heissem Wasser löslich. Es wird durch Fällen der Lösung des salzsauren Salzes mit Alkalicarbonat in Form kleiner Nadeln erhalten.

Das ebenfalls in kaltem Wasser schwer lösliche Nitrat krystallisirt in mikroskopischen Prismen.

Das Sulfat löst sich weder in kaltem, noch in heissem Wasser; es wird schon aus sehr verdünnten Lösungen der Verbindung durch Schwefelsäure in Form mikroskopischer Sternchen gefällt.

Um weitere Aufschlüsse über die Constitution der neuen Base zu erlangen, erhitzte ich sie mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Ich gewann auf diese Weise eine Acetylverbindung, die anscheinend nicht ganz rein war, da die Schmelzpunktsbestimmungen bei Producten verschiedener Darstellungen auch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol zwischen 225 und 230° schwankende Zahlen lieferten.

0,2175 g der Substanz gaben 0,1070 g Wasser und 0,4998 g Kohlensäure.

a) 0,1977 g, b) 0,2256 g, c) 0,2011 g Substanz lieferten a) 30,8 ccm, b) 35,2 ccm, c) 32,3 ccm Stickstoff bei a) 22°, b) 24°, c) 26,5° C. und bei a) 759 mm, b) 760 mm, c) 761 mm Barometerstand.

	Gef.			Ber.		
	I.	II.	III.	I.	II.	
C	62,67	—	—	63,83	63,66	pCt.
H	5,47	—	—	5,32	5,04	„
N	17,71	17,63	17,94	22,34	18,04	„

Einer Diacetylverbindung der Base würden die unter I. angegebenen berechneten Zahlen zukommen, welche aber nicht mit den gefundenen übereinstimmen. Es liegt hier augenscheinlich derselbe Fall vor, den Mc. Creath[1])

1) Ber. d. dtsch. chem. Ges. 1874, 1739; 1875, 383, 1181.

bei der Behandlung von Guanidin mit Säureanhydriden beobachtete, dass nämlich ausser der Einführung des betreffenden Säurerestes noch die Ersetzung der Imidgruppe des Guanidins durch ein Sauerstoffatom erfolgt. So entstehen Säurederivate des Harnstoffs, wie z. B. folgende Gleichung zeigt:

$$NH \cdot C(NH_2)_2 + (C_6H_5 \cdot CO)_2O = OC(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2 + NH_3$$

Ganz ebenso wird in unserem Falle aus der Verbindung $C_{16}H_{16}N_6$ statt des zu erwartenden Acetylderivates $C_{16}H_{14}N_6\ (C_2H_3O)_2$ hauptsächlich das andere: $C_{16}H_{13}N_5O\ (C_2H_3O)_2$ gebildet sein, welchem die unter II. angegebenen Zahlen entsprechen. Damit stimmen die gefundenen analytischen Werte allerdings auch nur annähernd überein, doch ist jedenfalls sicher aus ihnen zu ersehen, dass zwei Acetylgruppen in die Base eingetreten sind, woraus wir auf das Vorhandensein zweier Amidogruppen schliessen können.

Die vorgeführten Thatsachen finden am besten ihre Erklärung in der Annahme folgender Constitutionsformel für die Verbindung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C = N \cdot C\begin{cases} NH_2 \\ NH \end{cases} \\ C_6H_5 \cdot C = N \cdot C\begin{cases} NH_2 \\ NH \end{cases} \end{array}$$

Die Base gehört demnach zu denjenigen Derivaten des Guanidins, welche aus diesem bei Ersetzung von Wasserstoffatomen durch aromatische Kohlenwasserstoffreste entstehen. Die bis jetzt bekannten substituirten Guanidine enthalten immer nur einen Guanidinrest mit dem betreffenden Kohlenwasserstoffradical verbunden; im vorliegenden Falle haben wir es aber mit einem Diguanidin und zwar mit einem Derivate des Kohlenwasserstoffs Dibenzyl $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ zu thun.

Bei der gefundenen Reaction zwischen Guanidin und Benzil ist also die Bildung einer geschlossenen Atomkette nicht eingetreten.

2. Monoguanidinverbindung aus Benzil.

Aendert man die Darstellungsweise der besprochenen neuen Base in so fern ab, als man auf ein Mol.-Gew. Benzil nur ein Mol.-Gew. Guanidin nimmt, so gelangt man zu einem zweiten Guanidinderivate, welches sich aus der ursprünglichen Lösung, wenn diese concentrirt genug ist, beim Erkalten in kleinen gelblich gefärbten Prismen oder Blättchen ausscheidet. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erscheint die Substanz in rein weissen, perlmutterglänzenden, oblongen Blättchen.

Die beiden Verbindungen aus Benzil wurden übrigens immer gleichzeitig neben einander gebildet, je nach den angewendeten Gewichtsverhältnissen der Substanzen in verschiedenen Mengen.

Zur Analyse wurde die bei 90° getrocknete Substanz verwendet, und es lieferten

0,2507 g derselben 0,1205 g Wasser und 0,6605 Kohlensäure,

0,2465 g Substanz gaben 36,2 ccm Stickstoff bei 18° C. und 766 mm Barometerstand.

	Gef.	Ber. f. $C_{15}H_{13}N_3O$
C	71,85	71,71 pCt.
H	5,35	5,18 „
N	17,16	16,73 „

Die Bildung des neuen Körpers hat also entsprechend folgender Gleichung stattgefunden:

$$C_{14}H_{10}O_2 + CN_3H_5 = C_{15}H_{13}N_3O + H_2O$$

Die Verbindung löst sich nicht in Wasser, Aether und Benzol, nur schwer in kaltem Alkohol, dagegen leichter in siedendem Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt

sie oberhalb 260° unter Zersetzung. Gegen Alkalien und die üblichen Oxydationsmittel verhält sich der Körper indifferent, während er durch die leichte Verbindung mit Säuren zu gut characterisirten Salzen sich als stark basische Substanz offenbart. Indessen zeigt die Verbindung keine alkalische Reaction.

Das salzsaure Salz krystallisirt in kleinen Prismen, die leicht in Wasser löslich sind.

Das in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser etwas leichter lösliche schwefelsaure Salz scheidet sich auch aus verdünnten Lösungen des Chlorids auf Zusatz von Schwefelsäure in Form sehr langer, dünner Nadeln aus, ein Verhalten, welches ich öfters mit Vorteil zur Wiedererkennung der Base benutzen konnte.

0,2000 g Substanz lieferten 24,35 ccm Stickstoff bei 23° C. und 759 mm Barometerstand.

	Gef.	Ber. für $(C_{15}H_{13}N_3O)_2, H_2SO_4$
N	13,78	14,00 pCt.

Aus dieser Zahl ergiebt sich also, dass die neue Base einsäurig ist.

Ein Acetylderivat giebt die Verbindung, wenn man sie mit einem Ueberschusse von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat kurze Zeit kocht. Das so erhaltene Product wurde von überschüssigem Anhydrid durch Abdampfen oder Stehenlassen mit Wasser befreit, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Wie aus folgenden analytischen Daten hervorgeht, entsteht auf diese Weise ein Monoacetylderivat.

0,1957 g Substanz gaben 0,0933 g Wasser und 0,5004 g Kohlensäure.

0,2222 g Substanz lieferten 28,2 ccm Stickstoff bei 24° C. und 756 mm Barometerstand.

	Gef.	Ber. für $C_{15}H_{12}ON_3 . C_2H_3O$
C	69,75	69,62 pCt.
H	5,30	5,12 „
N	14,26	14,34 „

Diese Acetylverbindung krystallisirt in kleinen, weissen Prismen und ist bei 260° noch nicht geschmolzen.

Das ganze Verhalten der Base führt zu der Annahme, dass sie analog dem zuerst erhaltenen Diguanidin zusammengesetzt ist, dass also ihre Constitution durch die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5 . C = N . C\begin{cases} NH_2 \\ NH \end{cases} \\ C_6H_5 . CO \end{matrix}$$

ausgedrückt wird. Demnach ist die Verbindung als Phenylacetophenonguanidin aufzufassen. Man könnte somit vermuten, dass die Base als Carbonylverbindung noch im Stande sein würde, mit Hydroxylamin zu reagiren. In diesem Sinne kochte ich sie mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol einige Zeit am Rückflusskühler. (Auf diese Weise gelingt es nämlich, das Benzil mit zwei Molekülen Hydroxylamin zu vereinigen). Der Versuch führte aber zu keiner neuen Verbindung. Hiermit ist indessen noch kein Beweis gegen das Vorhandensein einer Carbonylgruppe erbracht, da durch den Eintritt des stark basischen Guanidinrestes in das Benzilmolekül dieses selbst so sehr verändert ist, dass möglicherweise die Carbonylgruppe die Reactionsfähigkeit mit Hydroxylamin verloren hat.

Verhalten des Guanidins gegen Phenanthrenchinon.

Bei der grossen Aehnlichkeit, welche zwischen dem Benzil und dem Phenanthrenchinon besteht, war zu erwarten, dass auch dieses sich mit Guanidin zu verbinden im Stande wäre. In der That gelang es mir, das Phenan-

threnchinon in ein Diguanidin überzuführen, welches dem aus Benzil erhaltenen in hohem Grade ähnlich ist. Ein Derivat mit nur einem Guanidinreste konnte ich aber weder aus Phenanthrenchinon und Guanidin, noch aus der Diguanidinverbindung und Phenanthrenchinon bekommen.

Die Bildung der neuen Verbindung lässt sich folgendermassen bewirken: Die hellgelbe kochende Lösung des Phenanthrenchinons in Alkohol färbt sich auf Zusatz von wässriger Lösung des Guanidincarbonates dunkelkirschrot oder braun. Nachdem der grössere Teil des Alkohols von der Mischung abdestillirt ist, scheiden sich beim Erkalten dunkel gefärbte Krystallmassen aus, welche mit siedendem Wasser eine gelbliche Lösung geben, aus der beim Erkalten kleine, gelbliche Prismen einer mehr oder weniger Kohlensäure enthaltenden Base niederfallen. Längeres Kochen mit Wasser ist zu vermeiden, weil sich dabei die Verbindung unter Rückbildung von Phenanthrenchinon zersetzt. — Das erhaltene Product befreite ich mit Aether und Alkohol vom grössten Teil seiner färbenden Beimengungen und führte es in das salzsaure Salz über, welches aus seiner wässrigen Lösung durch rauchende Salzsäure in Gestalt von Nadeln ausgeschieden wird, die in Alkohol und Wasser leicht löslich sind.

Aus 0,2594 der bei 115° getrockneten Substanz wurden erhalten 0,1063 g Wasser und 0,5018 g Kohlensäure.

0,2664 g Substanz lieferten 52,2 ccm Stickstoff bei 23,5° C. und 769 mm Barometerstand.

0,2447 g Substanz gaben 0,1964 g Chlorsilber.

	Gef.	Ber. für $C_{16}H_{14}N_6$, 2 HCl
C	52,75	52,89 pCt.
H	4,55	4,41 „
N	22,58	23,14 „
Cl	19,86	19,56 „

Diese Zahlen stimmen für die Formel $C_{16}H_{14}N_6$, 2 HCl. Es lässt sich also die Bildung der neuen Base durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$C_{14}H_8O_2 + 2\ CN_3H_5 = 2\ H_2O + C_{16}H_{14}N_6$$

In Folge der reichlichen Bildung harziger Zersetzungsproducte bei diesem Processe war die Ausbeute eine sehr geringe; sie betrug nur etwa 15 % der berechneten Menge.

Durch Fällen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak erhält man die freie Base als ein krystallinisch-körniges, farbloses Pulver. Alkohol und Wasser lösen die Verbindung in der Kälte nur in geringem Masse, etwas mehr in der Wärme. Die Base reagirt stark alkalisch und schmeckt bitter. Bei 130—140° fängt sie an, Ammoniak abzugeben; bei weiterem Erhitzen auf etwa 200° färbt sie sich blau, dann schwarz, ohne zu schmelzen oder zu sublimiren.

Die Salze dieser Base sind in Bezug auf ihre Löslichkeitsverhältnisse denen der entsprechenden Benzilverbindung sehr ähnlich.

Das in Wasser schwer lösliche kohlensaure Salz scheidet sich beim Versetzen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Alkalicarbonat in Form quadratischer Blättchen aus.

Das salpetersaure Salz ist ebenfalls in kaltem Wasser sehr schwer löslich; man erhält es aus dem salzsauren durch Fällen mit Salpetersäure in Form sehr kleiner rhombischer Blättchen. Es lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren.

0,2158 Substanz lieferten 50,8 ccm Stickstoff bei 24° C. und 757 mm Barometerstand.

	Gef.	Ber. für $C_{16}H_{14}N_6$, 2 HNO_3
N	26,48	26.92 pCt.

Selbst in heissem Wasser unlöslich ist das schwefelsaure Salz; es fällt schon aus verdünnten Lösungen der

Base auf Zusatz von Schwefelsäure als körniger Niederschlag.

Als ich versuchte, die Verbindung durch Kochen mit Essigsäureanhydrid zu acetyliren, zerfiel sie schnell. Ueberhaupt zeigte sie sich weniger beständig, als die entsprechende Benzilverbindung. Da jedoch im übrigen die Aehnlichkeit zwischen beiden Basen, besonders in Bezug auf Entstehungsweise und Löslichkeitsverhältnisse, sehr gross ist, so muss man ihnen auch ähnliche Constitutionsformeln zuschreiben. Darnach ist die aus Phenanthrenchinon und Guanidin erhaltene Base entsprechend der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - C = N \cdot C\begin{cases} NH_2 \\ NH \end{cases} \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4 - C = N \cdot C\begin{cases} NH_2 \\ NH \end{cases} \end{array}$$

als Diguanidin eines Kohlenwasserstoffs aufzufassen, der sich vom Phenanthren durch den Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet.

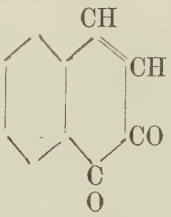
Es mag hier noch erwähnt werden, dass nur das kohlensaure Salz, nicht aber das leichter zugängliche Rhodanid oder das Chlorid des Guanidins in der angegebenen Weise mit Benzil oder Phenanthrenchinon sich verbindet.

Ausdehnung der Versuche auf andere Carbonylverbindungen und substituirte Guanidine.

Wenn nach den obigen Ergebnissen auch kaum noch zu erwarten war, dass eine Fortsetzung der Versuche in der eingeschlagenen Richtung zu Guanidinderivaten mit geschlossenen, Stickstoff enthaltenden Atomketten führen wurde, so war es dennoch von Interesse, die Grenze der Reactionsfähigkeit des Guanidins gegen Carbonylverbindungen festzustellen; schien es doch auf den ersten

Blick nicht ausgeschlossen zu sein, dass Guanidin etwa ein so allgemeines Reagens auf derartige Verbindungen wäre, wie es das Hydroxylamin und das Phenylhydrazin sind. Allein auch das ist, wie aus dem Folgenden hervorgeht, nicht der Fall.

Für einen weiteren Versuch in dieser Richtung lag am nächsten das β-Naphtochinon, welches man, entsprechend der Formel



dem Phenanthrenchinon analog auffasst. Beim Zusammenbringen dieser Verbindung mit Guanidincarbonat in derselben Weise, die beim Benzil und beim Phenanthrenchinon Erfolg hatte, fand auch offenbar eine Einwirkung statt: Die Lösung färbte sich ganz dunkel, aber es gelang weder, einen erkennbaren neuen Körper aus dem schwarzen Product zu isoliren, noch das Ausgangsmaterial daraus zurück zu erhalten. Die leichte Zersetzbarkeit des β-Naphtochinons ist vielleicht die Ursache des Misslingens der Versuche gewesen; selbst beim viel beständigeren Phenanthrenchinon hatte ja die Reaction nur eine sehr geringe Ausbeute neben vielen harzigen Zersetzungsproducten ergeben.

Aehnlich lag die Sache beim Furil, welches als Benzil des Furfurans

$$C_4H_3O \,.\, CO \,.\, CO \,.\, C_4H_3O$$

aufgefasst wird und dem eigentlichen Benzil sehr ähnlich ist. Auch hier ging eine Reaction vor sich, deren Resultat ich nicht fassen konnte.

Das Chrysochinon, welches in naher Beziehung zum Phenanthrenchinon steht, und das Anthrachinon traten selbst im geschlossenen Rohr bei 100° in alkoholischer Lösung mit Guanidincarbonat in keine Wechselwirkung.

Nach diesen negativen Resultaten brach ich die Versuche ab. Ich stellte dann noch einige andere an, um das Verhalten substituirter Guanidine gegen Benzil und Phenanthrenchinon zu prüfen.

Zunächst hatte es für die Frage nach der Constitution der neuen Basen ein gewisses Interesse, festzustellen, ob das symmetrische Diphenylguanidin

$$NH \cdot C\begin{matrix} NH \cdot C_6H_5 \\ < \\ NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

mit Benzil oder Phenanthrenchinon reagiren könnte. Waren die oben vorgeführten Constitutionsformeln der Basen richtig, so konnte dieses Diphenylguanidin keine ähnlichen Verbindungen geben. In der That wirkte es auf Benzil und Phenanthrenchinon nicht ein.

Da es des Vergleichs wegen von Interesse schien, das Verhalten des Aethylguanidins gegen diese beiden Diketone zu studiren, so versuchte ich, ob sich dasselbe nicht in bequemer und ausgiebiger Weise durch Erhitzen von Jodäthyl mit Guanidincarbonat im geschlossenen Rohr unter Beigabe von etwas verdünntem Alkohol gewinnen liesse. Bis jetzt hat man es nur bekommen aus dem etwas schwer zugänglichen Cyanamid mit Aethylamin:

$$NH_2 \cdot CN + NH_2 \cdot C_2H_5 = NH \cdot C(NH_2)(NH \cdot C_2H_5)$$

Um ohne Analysen entscheiden zu können, ob bei dem Versuche Aethylirung eingetreten war, verfuhr ich folgendermassen: Das zur Trockne gebrachte Reactionsproduct wurde durch heissen Alkohol in darin unlösliches Carbonat und darin lösliches Jodid getrennt. Die aus letzterem mittelst Silberoxyd in Freiheit gesetzte Base wurde dann, ebenso wie das Carbonat, mit Rhodanwasser-

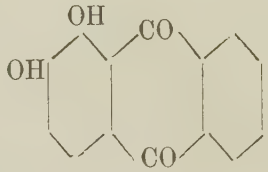
stoffsäure neutralisirt und zur Krystallisation gebracht. Das Rhodanid des Guanidins hat nämlich einen charakteristischen Schmelzpunkt (118°), der bei Eintritt einer Aethylgruppe gewiss nicht unbeträchtlich verändert sein würde. Das gewonnene, durch Krystallisation in verschiedene Fractionen zerlegte Salz zeigte nur den Schmelzpunkt von 118°, so dass eine bei diesem Versuche stattgefundene Aethylirung des Guanidins nicht anzunehmen ist.

Rückblick.

Wir sehen also nur einen Teil der im Eingang ausgesprochenen Erwartungen erfüllt. Nur das Guanidin, nicht aber der Harnstoff oder der Sulfoharnstoff, ist im Stande, sich mit einigen, aber nicht mit allen α-Diketonen zu verbinden. Die beobachteten Reactionen gaben keine Verbindungen mit geschlossenen, Stickstoff enthaltenden Atomketten, sondern aromatische Guanidine, welche durch Disubstitution in einer Amidogruppe des Guanidins entstanden sind.

Ueber das Chinalizarin.

Die zahlreichen Oxyanthrachinone sind dadurch in zwei scharf von einander unterschiedene Gruppen geteilt, dass die einen färbende Eigenschaften besitzen, während den anderen dieser Charakter abgeht. Diese Verschiedenheiten haben vor kurzem eine Aufklärung durch eine von Liebermann und v. Kostanecki[1]) aufgestellte Theorie gefunden, nach welcher in jene erste, mit Färbevermögen begabte Gruppe alle solche Oxyanthrachinone gehören, welche zwei Hydroxylgruppen in der sogenannten Alizarin- oder 1,2-Stellung



enthalten, während alle anderen Oxyanthrachinone keine Farbstoffe sind.

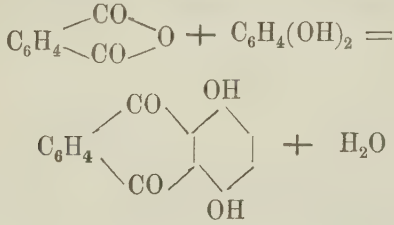
Diese Theorie fand ihre Bestätigung sowohl in dem bis dahin vorliegenden Material, als auch durch die Untersuchung einer Reihe von neuen Oxyanthrachinonen, welche zu diesem Zwecke im Laboratorium der technischen Hoch-

1) Ber. d. dtsch. chem. Ges. XVIII, 2145.

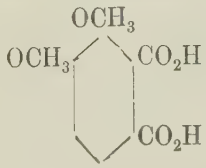
schule zu Berlin dargestellt wurden. Weil bei den letzteren Arbeiten nur Abkömmlinge des Anthragallols oder solche Oxyanthrachinone, denen färbende Eigenschaften abgehen, untersucht worden waren, weil ferner schon die ausserordentlich grosse Mannigfaltigkeit, welche die zahlreichen Verbindungen dieser Körperklasse darbieten, noch eine weitere experimentelle Begründung jener Theorie erforderte, so veranlasste mich Herr Professor Liebermann, ein solches Oxyanthrachinon, das zu dem Alizarin in näherer Beziehung stände, gemeinsam mit ihm auf sein Färbevermögen zu untersuchen.

Im folgenden habe ich den Weg beschrieben, der zur Gewinnung einer für den angegebenen Zweck brauchbaren Verbindung, und zwar eines Tetraoxyanthrachinons führte. Den Versuchen lagen nachstehende Erwägungen zu Grunde:

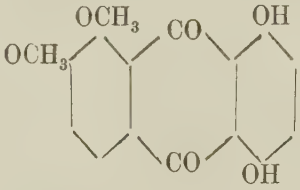
Baeyer hatte durch Erwärmen von Phtalsäureanhydrid mit Hydrochinon und concentrirter Schwefelsäure neben dem Hydrochinonphtaleïn das Chinizarin genannte 1,4-Dioxyanthrachinon erhalten, gemäss der Gleichung:



Es war anzunehmen, dass man bei Ersetzung der Phtalsäure in diesem Processe durch die als Hemipinsäure bekannte dimethylirte Orthometadioxyphtalsäure

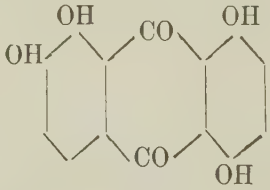


zu einem Dioxymethylchinizarin, welchem folgende Constitutionsformel zukäme:



gelangen würde.

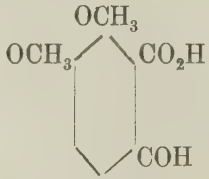
Da diese Verbindung nicht zwei freie Hydroxylgruppen in der Alizarinstellung enthält, so durfte sie nach der besprochenen Theorie nicht im Stande sein, gebeizte Zeuge anzufärben. Sobald jedoch die beiden Methylgruppen aus ihr entfernt wurden, so musste das dann gebildete Tetraoxyanthrachinon



Färbevermögen besitzen. Für diese Verbindung, welche zugleich ein Chinizarin und ein Alizarin ist, scheint der Name Chinalizarin der geeignetste zu sein.

Gewinnung der Hemipinsäure.

Für die Darstellung der Hemipinsäure geht man von ihrem bei der Oxydation des Narcotins entstehenden Halbaldehyd, der Opiansäure



aus.

Bis vor kurzem wurde die Hemipinsäure aus dieser Verbindung durch Oxydation oder durch Schmelzen mit Aetzkali gewonnen. Die Untersuchungen von Liebermann[1]) über das Verhalten der Opiansäure gegen Hydroxylamin haben indessen zu einer neuen, bequemeren Darstellungsweise der Hemipinsäure geführt, welche darauf beruht, dass die Opiansäure sich mit salzsaurem Hydroxylamin in kalter alkoholischer Lösung unter Wasseraustritt entsprechend der Gleichung

$$C_{10}H_{10}O_5 + NH_2 \cdot OH,HCl = HCl + 2H_2O + C_{10}H_9NO_4$$

verbindet, und dass ferner das bei diesem Processe gebildete sogenannte Opianoximsäureanhydrid, dessen Constitution noch nicht sicher bekannt ist, beim Kochen mit Wasser leicht in saures hemipinsaures Ammon übergeht:

$$C_{10}H_9NO_4 + 2H_2O = C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2H)(CO_2NH_4)$$

Darnach gestaltete sich die Darstellung der Hemipinsäure folgendermassen:

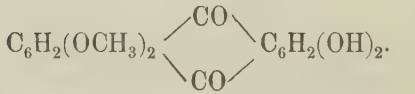
10 g Opiansäure und 4,5 g gepulvertes Hydroxylaminchlorhydrat wurden mit 75 g 80proc. Alkohol übergossen. Bei häufigem Umrühren der Mischung entstand nach Verlauf einiger Stunden eine fast klare Lösung, welche bis zum folgenden Tage zu einem dicken Krystallbrei von Opianoximsäureanhydrid erstarrt war. Diese Verbindung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann, mit wenig Wasser zu einem dicken Brei angerührt, so lange erhitzt, bis unter lebhafter Wärmeentwicklung vollständige Lösung eingetreten war. Aus dem so erhaltenen sauren hemipinsauren Ammon liess sich der grössere Teil der Hemipinsäure durch Salzsäure, unter Zusatz eines Körnchens fester Hemipinsäure, in reinem Zustande fällen.

1) Ber. d. dtsch. chem. Ges. XIX, 2923.

Durch Ausschütteln der Mutterlauge mit Aether konnte eine weitere Portion der Säure gewonnen werden.

Bei der folgenden Untersuchung habe ich die Hemipinsäure in lufttrockenem Zustande benutzt. Die Anwendung vollständig trockener Säure oder des Anhydrids ergab keinerlei Vorteile.

Dimethyläther des Chinalizarins.



Die Condensation der Hemipinsäure mit Hydrochinon bewirkt man am besten auf folgende Weise:

10 g Hemipinsäure werden mit 6 g Hydrochinon und 25 g reiner concentrirter Schwefelsäure zwei Stunden lang auf 130° erhitzt. Dabei findet fortwährend eine sehr geringe Entwickelung von Gas, besonders von schwefliger Säure statt. Die Anwendung einer höheren Temperatur würde die Gasentwicklung vergrössern und damit die Bildung eines unreineren Productes zur Folge haben. Während die Condensation des Hydrochinons mit Phtalsäure zu Chinizarin sich nach Baeyer am besten mit Hülfe einer weitaus grösseren Menge Schwefelsäure vollzieht, darf man in unserem Falle nicht über das angegebene Mass hinausgehen, da andernfalls überhaupt keine Ausbeute erhalten wird.

Das gewonnene tiefrote Product wurde in Wasser gegossen und mit diesem aufgekocht. Die ausgefallene braunrote Substanz wurde abfiltrirt, mit vielem siedenden Wasser gewaschen und in möglichst kurzer Zeit mit nicht zu vielem Eisessig einmal umkrystallisirt. Da ein zersetzender Einfluss des heissen Eisessigs auf die Verbindung zu

befürchten war, so geschah das weitere Umkrystallisiren mit Hülfe von Benzol oder Alkohol.

Die Ausbeute war sehr gering; sie betrug nur etwa 5% der berechneten Menge. — Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen schien, dass heisse concentrirte Schwefelsäure Methylgruppen aus der Hemipinsäure abzuspalten im Stande wäre und dass durch Condensation so entstehender Oxysäuren ohne Mitwirkung von Hydrochinon sich Oxyanthrachinone bildeten, so wurde durch besondere Versuche festgestellt, dass Hemipinsäure, allein mit concentrirter Schwefelsäre erhitzt, kein derartiges Product liefert.

Das erhaltene Dimethylchinalizarin krystallisirt aus der heissen Lösung in Alkohol oder Benzol in Form dünner, länglicher, mikroskopischer Blättchen von braunroter Farbe; es schmilzt bei 225—230°.

0,1580 g Substanz gaben 0,0533 g Wasser und 0,3663 g Kohlensäure.

0,1418 g Substanz lieferten 0,0441 g Wasser und 0,3295 g Kohlensäure.

	Gef.		Ber. für $C_{16}H_{12}O_6$
	I	II	
C	63,23	63,38	64,00 pCt.
H	3,75	3,46	4,00 „

Die Verbindung ist ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, etwas weniger leicht in heissem Alkohol oder heissem Benzol. Von Alkalien und von Ammoniak wird sie schnell, von kohlensaurem Natron etwas langsamer gelöst und zwar mit blauvioletter Farbe. Die alkalische Lösung des Dimethylchinalizarins giebt mit Chlorbaryum und mit Chlorcalcium die blauen, körnigen, in Wasser ganz unlöslichen Niederschläge des Baryum- bezw. des Calciumsalzes. Auch das Bleisalz ist in Wasser unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Ver-

bindung mit schöner königsblauer Farbe ohne Fluorescenz.

Als die Substanz auf ihr Verhalten gegen Beizen geprüft wurde, fand sich, dass sie allerdings geringe Färbungen bewirken kann, die indessen im Verhältniss zu denjenigen, welche später, in denselben Farbetönen, die entmethylirte Verbindung ergab, als verschwindend zu bezeichnen sind. Ganz augenscheinlich rührte diese Färbung von einer nicht mehr entfernbaren Verunreinigung der Substanz mit letzterer Verbindung her. Auch die Analysenzahlen sprechen für eine derartige Beimengung. Höchst wahrscheinlich hat schon bei der Bildung des Dimethylchinalizarins eine, wenn auch nur unbedeutende Abspaltung von Methylgruppen stattgefunden, wodurch sich auch die bei dem Processe beobachtete geringe Gasentwicklung erklären lässt. Da die entmethylirte Verbindung in allen Lösungsmitteln schwerer löslich ist, als der Dimethyläther, so liess sich bei der geringen Menge verfügbaren Materials eine vollständige Reinigung der Substanz nicht erreichen.

Dass überhaupt diese Verbindung die Methylgruppen leicht verliert, zeigte sich auch bei der Behandlung derselben mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Dabei schien nicht nur die Acetylirung der beiden freien Hydroxylgruppen, welche allein zu erwarten gewesen war, einzutreten, sondern auch eine teilweise Ersetzung von Methyl- durch Acetylgruppen. Die Ausführung des Versuchs geschah folgendermassen:

0,5 g des Dimethylchinalizarins wurden mit 1,25 g trocknem Natriumacetat fein zusammengerieben und dann in einem Kölbchen mit 4 g Essigsäureanhydrid so lange erhitzt, bis eine grüngelbe, klare Schmelze entstanden war. Nach dem Erkalten derselben wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Stehenlassen mit kaltem Wasser

zersetzt. Die abfiltrirte und mit kaltem Wasser gewaschene Substanz schmolz, aus einem der unten genannten Lösungsmittel umkrystallisirt, bei 210—211° und gab folgende analytischen Zahlen:

0,1550 g Substanz lieferten 0,0533 g Wasser und 0,3467 g Kohlensäure.

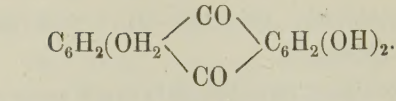
0,1891 g des Productes einer anderen Darstellung gaben 0,0647 g Wasser und 0,4215 g Kohlensäure.

	Gef.		Ber.	
	I.	II.	I.	II.
C	61,00	60,74	62,40	60,00 pCt
H	3,81	3,80	4,17	3,36 „

Die unter I. angegebenen berechneten Zahlen kommen dem Diacetyldimethylchinalizarin zu, dessen alleinige Bildung zu erwarten gewesen war. Die Zahlen unter II. sind die des Tetraacetylchinalizarins, welches sich wahrscheinlich bei dem Processe neben der ersten Verbindung in Folge einer teilweisen Abspaltung von Methylgruppen gebildet hatte. Als ich eine kleine Probe der analysirten Substanz durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wieder entacetylirte, glaubte ich auch, in dem erhaltenen Producte das Chinalizarin neben seinem Dimethyläther erkennen zu können. Aus Mangel an Material war mir aber eine vollständig sichere Entscheidung darüber nicht möglich.

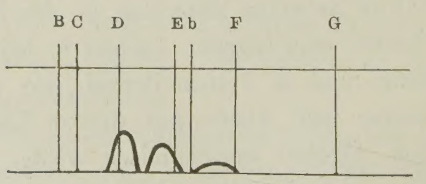
Die acetylirte Substanz löste sich in der Kälte kaum in Alkohol, Aceton oder Ligroïn, leichter in heissem Alkohol oder Aceton und in kaltem Benzol; sie zerfloss mit wenig Chloroform und wurde aus diesem Lösungsmittel bei Zusatz von Alkohol krystallinisch wieder ausgefällt. Sie krystallisirte in Form kleiner Nädelchen, die schwach gelblich gefärbt waren.

Chinalizarin.



Die Entfernung der Methylgruppen aus dem Dimethylchinalizarin gelang am besten auf folgende Weise:

Die heiss gesättigte Lösung der Verbindung in Eisessig wurde auf 10—15° abgekühlt und dann mit Salzsäuregas gesättigt. Die so gewonnene Mischung schied nach drei- bis vierstündigem Erhitzen in Einschlussröhren auf 200° beim Erkalten lange tiefrote Nadeln mit grünem Oberflächenglanze aus. Da das so gewonnene Chinalizarin in allen Lösungsmitteln schwerer löslich ist als sein Dimethyläther, so konnte es von unveränderten Teilen desselben durch Auskochen mit Eisessig befreit werden. Die Substanz löst sich ziemlich wenig in siedendem Benzol oder Alkohol, etwas leichter in heissem Eisessig. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt sie in Form langer dünner Nadeln. Die Färbungen der Lösungen des Chinalizarins in Alkalien und in concentrirter Schwefelsäure bieten keine wesentlichen Verschiedenheiten von den entsprechenden seines Dimethyläthers dar. Das Absorptionsspectrum seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt drei dunkle Streifen:



Das Baryum- und das Calciumsslz der Verbindung sind in Wasser unlöslich. Das Chinalizarin sublimirt in schön dunkelroten, grünschillernden Nadeln. Es ist bei 275° noch nicht geschmolzen.

0,1607 g der Substanz gaben 0,0461 g Wasser und 0,3656 g Kohlensäure.

	Gef.	Ber.
C	62,05	61,76 pCt.
H	3,18	2,84 „

Bei der Prüfung des Verhaltens der Substanz gegen Beizen fand sich die Eingangs vorgeführte Theorie durchaus bestätigt; das Chinalizarin färbt gebeizte Zeuge sehr schön und kräftig an.

Tetraacetylchinalizarin.

Das Tetraacetylderivat des Farbstoffes wurde aus diesem in derselben Weise, wie die besprochene Acetylverbindung aus dem Dimethylchinalizarin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten. Es zeigte dieselben Lösungsverhältnisse und dasselbe Aussehen, wie jenes erste Product. Es schmolz bei 201° unter Zersetzung.

0,2030 g Substanz gaben 0,0684 g Wasser und 0,4427 g Kohlensäure.

	Gef.	Ber. für $C_{14}H_4O_6(C_2H_3O)_4$
C	59,48	60,00 pCt.
H	3,74	3,36 „

Destillation des Chinalizarins mit Zinkstaub.

Es erschien als wünschenswert, noch einen sicheren Nachweis dafür zu bringen, dass der als Chinalizarin bezeichnete Farbstoff wirklich ein Derivat des Anthrachinons ist. Wenn die für denselben angegebene Constitutionsformel die richtige ist, so muss er bei der Destillation mit Zinkstaub reines Anthracen geben. In der That wurden

aus 0,5 g der Verbindung auf diesem Wege reichliche Mengen von bläulich fluorescirendem Anthracen erhalten, welches nach einmaligem Umkrystallisiren bei 210° schmolz und, mit Chromsäure oxydirt, Anthrachinon (Schmp. 273°) gab. Dieses Anthrachinon habe ich zum Ueberflusse noch in Alizarin übergeführt, so dass also die Zugehörigkeit des Farbstoffes zu den Anthrachinonen als ganz sicher hingestellt ist.

Durch die Darstellung des Chinalizarins war also die Möglichkeit gegeben, einen neuen Beitrag zum Beweise der Richtigkeit der vorgeführten Theorie von Liebermann und v. Kostanecki zu liefern. Letztere kann jetzt bei ihrer so allseitigen Begründung als „Gesetz“ bezeichnet werden.